

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-065086

(43)Date of publication of application : 23.03.1988

---

(51)Int.Cl.

G23C 22/00

---

(21)Application number : 61-208863

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 06.09.1986

(72)Inventor : SHINDO YOSHIO  
SAITO KATSUSHI  
YAMAZAKI FUMIO  
MURATA TOSHIMICHI

---

### (54) BLACK SURFACE-TREATED STEEL SHEET AND ITS PRODUCTION

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce the titled high-quality black surface-treated steel sheet at a low cost by carrying out electrolysis with the steel sheet as a cathode in an aq. acidic soln. consisting essentially of metal ions such as  $Zn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$ , an oxidizing ion, and a condensed phosphate compd.

**CONSTITUTION:** The aq. acidic soln. at about 1.5W3.0pH consisting essentially of  $Zn^{2+}$ ,  $\geq 1$  kind among  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , and  $Cr^{2+}$ , an oxidizing ion, and a condensed phosphate compd. is prepared. The concn. of  $Zn^{2+}$  as the sulfate is controlled to about 50W300g/l, the concn. of other metal ions is adjusted to about 50W300g/l,  $NO_3^-$  is most preferably used as the oxidizing ion, the concn. of  $NO_3^-$  is regulated to about 1W20g/l, and a condensed phosphate compd. for supplying an ion such as  $P_2O_5^{4-}$  is used. The aq. soln. is used, a steel sheet or a galvanized steel sheet is used as a cathode, and electrolysis is carried out at 5W50A/dm<sup>2</sup> current density and 5W100 coulomb/dm<sup>2</sup> quantity of electricity, and a black coated film is formed in 0.1W50g/m<sup>2</sup> deposition quantity on the cathode. By this method, a black surface-treated steel sheet having excellent appearance, workability, and corrosion resistance is obtained.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-65086

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 23 C 22/00識別記号 庁内整理番号  
8520-4K

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月23日

審査請求 有 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 黒色表面処理鋼板とその製造方法

⑯ 特 願 昭61-208863

⑰ 出 願 昭61(1986)9月6日

⑱ 発 明 者	新 藤 芳 雄	千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
⑱ 発 明 者	斉 藤 勝 士	千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
⑱ 発 明 者	山 崎 文 男	千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
⑱ 発 明 者	村 田 利 道	千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内
⑲ 出 願 人	新日本製鐵株式会社	東京都千代田区大手町2丁目6番3号
⑳ 代 理 人	弁理士 吉 島 寧	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

黒色表面処理鋼板とその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ZnおよびFe, Co, Ni, Crの一種以上から成る酸化物とリン酸塩を主成分とする付着量0.1~5.0g/m<sup>2</sup>の黒色被膜を有することを特徴とする黒色表面処理鋼板。

(2) ZnおよびFe, Co, Ni, Crの一種以上から成る酸化物とリン酸塩を主成分とする付着量0.1~5.0g/m<sup>2</sup>の黒色被膜の上層に3g/m<sup>2</sup>以下のガードコートを有することを特徴とする黒色表面処理鋼板。

(3) Zn<sup>2+</sup>とFe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>の一種以上と酸化性イオンおよび縮合リン酸化合物を主成分とする酸性水溶液中で鋼板もしくはメッキ鋼板を陰極として電解することを特徴とする黒色表面処理鋼板の製造方法。

(4) 酸化性イオンがNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>縮合リン酸化合物がP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>,

P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup>, P<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>6-</sup>, P<sub>5</sub>O<sub>16</sub><sup>7-</sup>で表される縮合リン酸イオンを供給する化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の黒色表面処理鋼板の製造方法。

(5) 電流密度が50A/dm<sup>2</sup>以下で通電量が100クーロン/dm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする特許請求範囲第3項記載の黒色表面処理鋼板の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は装飾が必要な部材に用いられる着色特に黒色鋼板に関するものである。

〔従来の技術〕

低コストで高性能の表面処理鋼板の開発は自動車防錆鋼板、家庭用鋼板、家具および建材分野で一貫して要求されつづけて来た。これらの要求水準は年々低コスト化、高品質化に移行し、スチールメーカーは新技術、新製品を開発し需要家の要求に答えて来た。近年は、従来の表面処理鋼板を加工した後前処理塗装されて来た製品に対してブ

## 特開昭63-65086(2)

レコートされた鋼板を導入することによつて、需要工程で行っていた前処理、塗装を省略し、低コストで高品質の製品を得るプレコート鋼板化への動きが活発である。これらの要求に答えるため、従来は塗料を塗装したプレコート鋼板が用いられて来たが、徹底したコストダウン化、高級外観、溶接性および取り扱い傷の問題から、無機系の着色鋼板の要求が強くなつて来た。

色調としては黒色系統のニーズが強く、上述の他指紋がつき難いことや加工性、耐薬品性そして耐食性が要求される。

従来の黒色処理法はステンレスや鋼板、銅が一般的であるが、コストの点や、耐食性の観点から亜鉛メッキ鋼板が本目的には合致しているので、その黒色化に関する従来技術について以下に述べる。

亜鉛メッキ又は亜鉛合金メッキ鋼板の黒色化法として知られる公知の技術は、銀イオンを含むクロメート水溶液中で処理する黒色クロメートとして特開昭52-45544号公報記載の方法、あ

るいは実務表面技術誌32巻第10号p541、表3、表5等の記載の技術がある。これらは酸化銀をクロメート被膜と共に共析させて黒色面を得る方法である。硫化物を形成させて黒色外観を得る方法として特開昭52-65139号公報記載のものがある。又、特開昭58-151490号公報および特開昭58-151491号公報は陽極電解処理によつて黒色化する方法を開示している。前者は $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Mo^{2+}$ と $Zn^{2+}$ の合金メッキ浴中、後者は $Ni$ 、 $Co$ 、 $Mo$ と $Zn$ の合金メッキ鋼板を硫酸アンモニウム水溶液中で陽極処理することによつて $Ni$ 、 $Co$ 、 $Mo$ の酸化物を形成させる方法である。又、特開昭60-121275号公報は硝酸又は塩素酸塩の水溶液で $Ni-Zn$ の合金メッキ鋼板を化学的に溶解して黒色外観を得る方法を開示している。

又、特開昭60-200996号公報は $Zn^{2+}$ と $Ni^{2+}$ の合金メッキ浴中で陰極電解により $Ni$ を15%以上含む合金亜鉛メッキ鋼板を得ることで黒色化する方法を開示している。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

以上述べた従来の方法は必ずしも最良の方法とは言えず、多くの問題点を抱えている。例えば銀イオンによる方法はコストが高く、又高生産性に難がある。又、陽極処理は素地のメッキの溶解が大きく、素地のメッキが限定される上、一度析出させたメッキを再溶解する無理がある。

又、特開昭60-200996号公報の方法は、得られる被膜が $Ni$ と $Zn$ の黒色合金メッキ被膜であるため、黒色を得るために電流密度の制限や浴温、および下地メッキが亜鉛又は亜鉛系合金メッキに限定される等、生産する上で困難を伴う方法である。

本発明はこれらの問題を解決したもので、高速短時間処理が可能で、下地金属に依存しない黒色処理方法に基づき製造される黒色表面処理鋼板を提供するものである。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は次に述べる陰極処理によつて得られる黒色表面処理鋼板とその製造方法である。

(1)  $Zn$ および $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cr$ の一種以上から成る酸化物とリン酸塩を主成分とする付着量 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の黒色被膜を有することを特徴とする黒色表面処理鋼板。

(2)  $Zn$ および $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cr$ の一種以上から成る酸化物とリン酸塩を主成分とする付着量 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の黒色被膜の上層に $3 \text{ g/m}^2$ 以下のガードコートを有することを特徴とする黒色表面処理鋼板。

(3)  $Zn^{2+}$ と $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ の一種以上と酸性性イオンおよび縮合リン酸化合物を主成分とする酸性水溶液中で鋼板もしくはメッキ鋼板を陰極として電解することを特徴とする黒色表面処理鋼板の製造方法。

(4) 酸化性イオンが $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $ClO_3^-$ 縮合リン酸化合物が $P_2O_7^{4-}$ 、 $P_3O_{10}^{5-}$ 、 $P_4O_{13}^{6-}$ 、 $P_5O_{15}^{7-}$ で表される縮合リン酸イオンを供給する化合物であることを特徴とする第3項記載の黒色表面処理鋼板の製造方法。

## 特開昭63-65086(3)

(5) 電流密度が $50\text{ A/dm}^2$ 以下で通電量が $100\text{ クーロン/dm}^2$ 以下であることを特徴とする第3項記載の黒色表面処理鋼板の製造方法。

本発明は水溶液から陰極に析出する被膜によって黒色化する方法に基づいており、得られる黒色被膜は金属の酸化物およびリン酸塩化合物で構成されている。黒色被膜は微細な凹凸を有する平滑な被膜形状で、L値(明度; JIS Z 8370)が20以下の黒色外観を極めて容易に得ることが出来る。第2図は鋼板表面に電気亜鉛メッキを $3\mu$ 行なった後、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{NaNO}_3/\text{Na}_3\text{PO}_4 = 200/100/10/16\text{ g/l}$ ,  $\text{pH}=1.8$ の水溶液中で電流密度 $10\text{ A/dm}^2$ で $50\text{ クーロン/dm}^2$ の陰極電解処理を行った後水洗して得た黒色表面処理鋼板の表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。第3図は比較として $\text{Na}_3\text{PO}_4$ を加えない浴から同条件で得られた黒色表面処理鋼板のSEM写真である。 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 無添加材は棒状のラフな構造であるのに対し $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 添

加材は微細で緻密な構造をもっていることが明瞭である。

黒色被膜組成はZnとFe, Co, Ni, Crの一種以上の酸化物とリン酸塩である。リン酸塩は縮合リン酸塩で従来のリン酸塩被膜の結晶性のものと異なる。充分な黒色度(L値20以下)を得るためには、被処理金属の表面状態によって異なるが、普通に行われている電気亜鉛メッキ、Ni-Zn合金電気メッキおよび冷延鋼板に対しては、析出する被膜の量を $0.1\text{ g/m}^2$ 以上にするだけで達成できる。付着量が多すぎると被膜が粉状化し密着性不良になる。実用可能な上限付着量は $5\text{ g/m}^2$ である。最も好ましい付着量としては $0.5\sim 2.0\text{ g/m}^2$ である。

第1図は着色表面処理鋼板の構成図である。Sはベースの金属素地で、薄鋼板、ステンレス鋼板、メッキ鋼板、例えば亜鉛および亜鉛合金メッキ鋼板、アルミおよびアルミ合金メッキ鋼板、スズ、鉛メッキ鋼板である。Bは本発明によって形成される黒色被膜層、Gはガードコートで、Gcはガ

ードコートの内クロメート被膜を示したものであり、Zはメッキ層である。

第1図(a)は鋼板に直接着色した例を示す。同図(b)はメッキ鋼板を着色した例、同図(c)はB上にクロメート処理を行い、ガードコートを被膜した例を示す。

ガードコートは品質の向上が目的である。例えば、ガードコートを塗布することにより外観は均一性が向上し、着色度も強くなる。光沢はガードコートの種類や厚みによって半光沢から光沢までの外観を有する鋼板が得られる。又、疵に対する抵抗力が向上する。プレスや取扱い、当り傷にたいして特に有効である。耐食性は特に向上効果が大きい。

本発明のガードコートは、(1)化成処理被膜、例えばクロメート被膜、リン酸塩被膜、キレート被膜等の化学反応を伴って形成する被膜、(2)樹脂被膜、(3)無機ポリマー被膜、(4)樹脂と無機ポリマーの複合被膜、(5)油、油脂、ワックス類であり、これらの単独もしくは複層化し

た被膜で構成されている。

ガードコートの付着量は外観および溶接性等に害が無いように配慮する必要があり、付着量として $3\text{ g/m}^2$ 以下、好ましくは $1.5\text{ g/m}^2$ 以下である。

樹脂(有機ポリマー)は、水溶性又は水分散性溶剤溶性の有機高分子化合物を硬化剤と共にコーティングし、焼付等によって硬化させた被膜、あるいは紫外線硬化させた塗膜、あるいは無機有機化合物を複合させた複合ポリマーを必要により硬化剤と共にコーティングし焼付等で硬化させた被膜である。複合させる化合物としては、クロム化合物、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニヤ等の酸化物、マイカ、タルク、リン酸塩、ホウ酸塩等の無機化合物脂肪酸石鹸類、カーボン、脂肪酸エステル、プラスチック粒子の有機化合物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等の有機金属化合物である。

又、無機ポリマーとしては、ケイ酸ナトリウム、リチウムシリケートのケイ酸塩化合物およびゾル、

## 特開昭63-65086(4)

縮合リン酸ポリマー、重リン酸塩、ジルコン酸ポリマー類である。

オイルおよび油脂ワックスは公知のもので良い。又、本発明の黒色表面処理鋼板は着色複合メッキ被膜およびガードコートが厚みが薄いため、素地金属の表面状態、例えば光沢、粗度を生かした外観および品質を得ることが出来る特徴がある。

以下、本発明の黒色表面処理鋼板の製造方法について述べる。本発明に用いる処理浴成分について述べる。本発明の処理浴には $Zn^{2+}$ を必須成分とし更に $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ の中から選択される金属イオンを含み、更に酸性性イオンと縮合リン酸化合物を主成分とする水溶液である。金属イオンは硫酸塩、塩化塩、スルファミン酸塩もしくは金属および酸化物、炭酸塩の形でイオン供給する。

濃度は $Zn^{2+}$ が硫酸塩として $50\text{ g/l} \sim 300\text{ g/l}$ 、他の金属イオンも $50\text{ g/l} \sim 300\text{ g/l}$ である。 $Zn^{2+}$ 濃度が高いほどL値の低い表面が得られる。好ましい領域としては、 $Zn^{2+}$

$100 \sim 200\text{ g/l}$ 、他の金属イオンとして例えば $Ni^{2+}$ では $50 \sim 200\text{ g/l}$ 、 $Fe^{2+}$ では $20 \sim 200\text{ g/l}$ 、 $Co^{2+}$ では $20 \sim 200\text{ g/l}$ 、 $Cr^{3+}$ では $5 \sim 50\text{ g/l}$ が好ましい。

$Zn^{2+}$ と添加する第2金属イオンの比は黒色度および品質に影響する。第2金属イオンの全イオンの和を $Me^{n+}$ として示すと $Me^{n+}/Zn^{2+}$ 比が $0.3 \sim 1.0$ が好ましい。 $0.3$ 未満では、後工程で変色し易い。例えばガードコートやクロメートによって変色する。一方、 $2.0$ 超では外観むらが発生し易くなる。

酸性性イオンとしては $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $ClO_3^-$ が好ましく、この内 $NO_3^-$ が最も安定して黒色被膜が得られ易い。濃度としては $1 \sim 20\text{ g/l}$ が好ましい。 $1\text{ g/l}$ 未満では黒色度が不十分で $20\text{ g/l}$ 超においては白色の化合物が表面に析出し易く外観むらや密着不良が生じ易くなり好ましくない。

縮合リン酸化合物は、Pが2個以上結合した $P_2O_5^{4-}$ 、 $P_3O_{10}^{5-}$ 、 $P_4O_{13}^{6-}$ 、 $P_5O_{15}^{7-}$ の

イオンを供給する化合物例えばナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、金属塩( $Zn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cr$ )である。添加量は酸性性イオンとの関連があり、 $NaNO_3$ 、(A)と $Va_3P_3O_{10}$ 。(B)の例では(B)/(A) =  $1 \sim 2$ が好ましい。

本発明における縮合リン酸化合物は、析出する黒色被膜を平滑に仕上げる作用がある。前述した第2図及び第3図の比較から縮合リン酸の効果が大いことが分る。縮合リン酸化合物によって黒色被膜は平滑で且つ緻密になるため半光沢面となり外観の価値を向上させると共に密着性、耐食性が著るしく改善する。又、被膜中にリン酸塩として共含し、ガードコートとの密着性を強化する作用がある。

水溶液のpHは、 $1.5 \sim 3.0$ が望ましい。本発明では極めて広い範囲(pH  $0.7 \sim 4.0$ )で黒色表面を得ることが出来るが、得られた黒色被膜の品質例えば密着性を考慮すると上述したpH範囲が好ましい。浴温については $20 \sim 60^\circ\text{C}$

の範囲で試みたがいずれも良好な黒色被膜が得られた。

本発明の場合、必要により次の様な目的で別の化合物を加えることができる。溶液の電導性を上げるための各種支持塩、pH緩衝剤としてのホウ酸塩やリン酸塩、フタル酸塩、密着加工性を向上させるポリマー類、防錆性やガードコートとの接着力を上げるリン酸塩やクロム酸、無機ゾル化合物、カチオンポリマー、沈澱防止のためのキレート剤、形成する亜鉛複合メッキ被膜の平滑性を与える塩化物、フッ素化合物等である。

以下、電解条件について述べる。

本発明は従来の方法に比べ短時間で且つ黒色化領域の広い条件を選定できる極めて優れた方法である。電流密度は $5 \sim 50\text{ A/dm}^2$ が望ましい。 $5\text{ A/dm}^2$ 未満では着色化が難しい。又、 $50\text{ A/dm}^2$ 超では水素ガスが発生し、むらや出来た被膜が剥膜する危険度が高い。通電量は $5 \sim 100$ クーロン/ $\text{dm}^2$ で品質の良い黒色被膜が得られる。 $5$ クーロン/ $\text{dm}^2$ 未満は着色が困難で、むらのあ

## 特開昭63-65086(5)

る外観になり易い。又、100クーロン/dm<sup>2</sup>超では、白っぽい被膜が共析し易くむらになる。

被処理面は冷延鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板、亜鉛メッキ鋼板、光沢亜鉛メッキ鋼板、スズメッキ鋼板等に試みた結果、全て着色し、黒色の場合、冷延鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板が黒さの点、傷付き難くさの点で優れていた。

ガードコートのコーティング方法としては公知のロールコート、ロール絞り法、スプレー、エアナイフ絞り、浸漬ぬり、電解処理方法、静電塗布法で塗布したのち、必要により加熱（熱風、赤外線、燃焼炉、電熱）あるいは紫外線硬化等が採用できる。

## 実施例1

冷延鋼板（記号S）、電気亜鉛メッキ鋼板（記号E）、Ni（12%）-Zn合金メッキ鋼板（記号NZ）、Fe（20%）-Zn合金メッキ鋼板（記号FZ）を陰極として対極に鉛極を用いて第1表に示す水溶液中で電解処理を行い水洗後必要により化成処理および有機高分子被膜を被覆

し品質を評価した。

No.1は本発明の範囲外の例を示したものでZn<sup>2+</sup>単独浴にC、D成分を加えた浴から得られる黒色被膜例である。ガードコート进行处理しないと、均一で低L値（12）の外観が得られるが、ガードコート进行处理すると、L値が25にあがる。No.2はD成分を含まない本発明範囲外の例で密着性が不充分である。No.3～10はZn<sup>2+</sup>とNi<sup>2+</sup>浴にC、D成分を濃度を変え、Dkを変化させた本発明の例でいずれも品質の良い黒色表面処理鋼板が得られた。No.11、12はpH=1.5の例である。No.13、14は冷延鋼板に黒色処理を施した例である。No.14で付着量が5.5の場合密着性が劣化している。No.15～17は電気亜鉛メッキ鋼板に黒色化処理した例である。いずれも良好な結果を得た。No.17に分るように12クーロン/dm<sup>2</sup>でL値13の黒色が得られ黒色化に必要な通電量が少いことが和る。No.18は鉄亜鉛合金メッキ鋼板を黒色化した例である。

## 実施例2

12%Ni-Zn合金メッキ鋼板を第2表に示す水溶液中で実施例1と同様に電解し、必要によりガードコートを被覆し評価した。

No.19はZn<sup>2+</sup>とNi<sup>2+</sup>浴にF（NaNO<sub>3</sub>）とH（Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>）を加えた浴から得られる本発明例で、No.20はZn<sup>2+</sup>とFe<sup>2+</sup>にF、Hを加えた浴又、No.21はZn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>にCo<sup>2+</sup>を加えた例、No.22はCr<sup>3+</sup>を加えた例である。No.19～22いずれも良好な品質の黒色表面処理被膜性能を示した。No.23は酸性化性イオンとしてNaNO<sub>3</sub>とKClO<sub>4</sub>を併用した例、No.24は縮合リン酸としてNa<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>を用いた本発明例で、No.25はNi<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>を共存させた例を示す。No.23～25は品質的に優れたものが得られた。No.26はpHを高めにした例であり、密着性、均一性が悪くなる。pHを下げたNo.27は良好である。No.28はDkを70A/dm<sup>2</sup>にした例で外観にむらが生じた。No.29～31はNi<sup>2+</sup>/

Zn<sup>2+</sup>比を0.33～2.0に変えた例でNo.29が外観の均一性においてやや劣る結果を示した。

## 実施例3

冷延鋼板の表面に硫酸浴から電気亜鉛メッキ（目付20g/m<sup>2</sup>）を行ったのち、次に示すAおよびB浴中で陰極電解処理して黒色被膜を形成させたのち、実施例1のケミカルを行い、実施例1の有機とシリカの複合樹脂1、3および5g/m<sup>2</sup>狙いで塗布し焼付けて黒色表面処理鋼板を得た。  
A浴（ZnSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O/NiSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O/NaNO<sub>3</sub>=200/100/5g/l, pH=1.8）  
B浴（A浴にNa<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 10g/l加えた浴, pH=1.8）

電解条件: 10A/dm<sup>2</sup>, 50クーロン/dm<sup>2</sup>

ケミカル: 全クロム付着量 20mg/m<sup>2</sup>

A浴材はガードコート後のL値が19～25でやや白く仕上がったのに対し、B浴材はL値12～15で半光沢の外観を得た。スポット溶接性では、有機シリカの複合樹脂が大きく影響し5g/m<sup>2</sup>材は溶接不能で、1g/m<sup>2</sup>材は連続スポット溶接が可能であった。3g/m<sup>2</sup>は不良率が20%発生した。

## 特開昭 63-65086 (6)

第 1 表

	被処理材	水 溶 液 (g/ℓ)				pH	浴温	Dk	Q	B-CW	ガードコート		L値	密着性	均一性
		A	B	C	D						ケミカル	コート			
1	NZ	200	0	10	5	2	40	20	50	2.0	有	有	25	0	○
2	"	200	100	5	0	2	"	"	"	2.2	有	有	19	30	○
3	"	"	"	2	5	"	"	"	"	1.9	"	"	19	0	○
4	"	"	"	"	"	"	"	10	"	1.9	"	"	19	0	○
5	"	"	"	3	"	"	"	10	"	1.9	"	"	16	0	○
6	"	"	"	4	"	"	"	"	"	2.5	"	"	17	0	○
7	"	"	"	"	7	"	"	10	50	1.9	"	"	12	0	○
8	"	"	"	"	"	"	"	15	50	1.9	"	"	"	0	○
9	"	"	"	"	"	"	"	20	50	2.7	"	"	"	0	○
10	"	"	"	5	10	1.9	"	10	50	2.0	"	"	"	0	○
11	"	"	"	10	17	1.5	"	10	50	1.9	"	"	12	0	○
12	"	"	"	"	"	"	"	20	50	1.9	"	"	"	0	○
13	S	"	"	"	"	"	"	10	50	2.6	"	"	"	0	○
14	"	"	"	"	"	"	"	"	100	5.5	"	"	"	0	△
15	E	"	"	"	"	"	"	"	50	2.2	"	"	"	0	○
16	E	"	"	"	"	"	"	"	25	0.9	"	"	"	0	○
17	"	"	"	"	"	"	"	"	12	0.3	"	"	13	0	○
18	FZ	"	"	"	"	"	"	10	50	2.0	"	"	12	0	○

A:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ B:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ C:  $\text{NaNO}_3$ D:  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ Dk: 電流密度 A/dm<sup>2</sup>Q: 通電量 クーロン/dm<sup>2</sup>B-CW: 黒色被膜の付着量 g/m<sup>2</sup>

均一性

黒色後の外観判定

○ 均一美観

△ 少しむら

× 不均一

ケミカル:  $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ 系 全G付着量 20mg/m<sup>2</sup>コート: 市販のポリオレフィンアクリル系エマルジョンと  
コロイダルシリカの複合被膜で被膜の量は1g/m<sup>2</sup>L 値: 明度 (JIS Z 8370規定) 黒色としては  
L ≤ 20が必要密着性: エリクセン10mm絞り加工後セロテープで剥離し、  
剥離した面積を百分率 (%) で表示

第 2 表

	水 溶 液 組 成 (g/ℓ)								pH	浴温	Dk	Q	B-CW	ガードコート		L値	密着性	均一性
	A	B	C	D	E	F	G	H						ケミカル	コート			
19	200	200	—	—	—	10	—	17	—	2	40	10	50	2.0	有	有	12	○
20	"	—	200	—	—	"	—	"	—	"	"	"	"	2.1	"	"	12	○
21	"	200	—	20	—	"	—	"	—	"	"	"	"	1.9	"	"	13	○
22	"	200	—	—	20	"	—	"	—	"	"	"	"	1.8	"	"	15	○
23	"	200	—	—	—	10	5	"	—	"	"	"	"	2.0	"	"	12	○
24	"	"	—	—	—	10	—	—	16	1.8	"	"	"	1.9	"	"	13	○
25	"	50	50	—	—	5	—	10	—	1.8	"	"	"	1.9	"	"	15	○
26	"	100	—	—	—	5	—	7	—	3.5	"	"	"	2.5	"	"	19	△~○
27	"	"	—	—	—	"	—	"	—	1.8	"	50	"	2.0	"	"	12	○
28	"	"	—	—	—	"	—	"	—	"	"	70	"	2.5	"	"	19	○
29	50	100	—	—	—	5	—	10	—	1.8	40	10	50	2.0	"	"	17	○
30	100	"	—	—	—	5	—	10	—	"	"	"	"	1.9	"	"	12	○
31	300	"	—	—	—	5	—	10	—	"	"	"	"	2.0	"	"	22	○

A:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ E:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ B:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ F:  $\text{NaNO}_3$ C:  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ G:  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ D:  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ H: トリポリリン酸ナトリウム  
( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )I: ヘキサメタリン酸ナトリウム ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{19}$ )

## 特開昭63-65086(7)

## 〔発明の効果〕

本発明による着色亜鉛複合メッキ鋼板は品質的に外観、加工性、耐食性に優れ、疵に対しても強い抵抗を有する新しい鋼板として従来の塗装鋼板分野に使用でき、製品の高級化、低コストに貢献する。

又、製造的に広範囲な処理条件が適用でき、高速短時間処理が可能のため、従来の電気メッキライン内での処理が可能であり、低いコストで製造できる。

特に本発明は黒色化において素地金属に依存せず、少量の通電量で広範囲の表面を容易に黒色できる点で従来の合金メッキあるいは合金を溶解させる方法に比し有利である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図(a), (b), (c)は本発明の黒色表面処理鋼板の構成を示した図である。

第2図は本発明の黒色表面処理鋼板の表面顕微鏡写真を示し、第3図は縮合リン酸を添加しなかった浴を用いて表面処理した表面顕微鏡写真であ

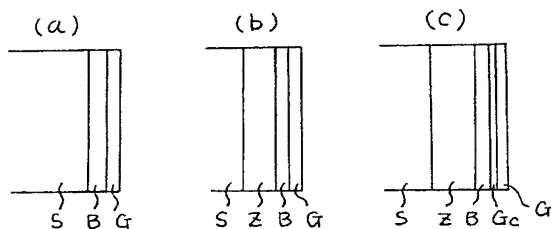
る。

特許出願人  
代理人

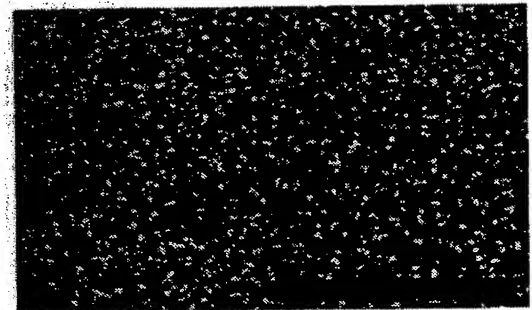
新日本製鐵株式会社  
弁理士 吉島 寧



第 1 図



第 2 図 x3500



第 3 図 x3500

